

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

28.01.00

17 MAR 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 2月 1日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第024444号

出 願 人  
Applicant(s):

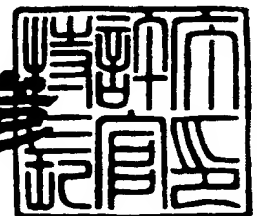
ステラケミファ株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3011611

【書類名】 特許願

【整理番号】 HCl010

【提出日】 平成11年 2月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 1/58

【発明の名称】 重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

    【氏名】 菊山 裕久

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

    【氏名】 福留 敏郎

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市海山町7丁227番地 ステラ ケミファ株式会社内

    【氏名】 宮下 雅之

【特許出願人】

    【識別番号】 000162847

    【氏名又は名称】 ステラ ケミファ株式会社

    【代表者】 深田 純子

【代理人】

    【識別番号】 100088096

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 福森 久夫

    【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722036

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする方法重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去することを特徴とする重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【請求項 2】 加える水酸化カルシウムの量がカルシウムに対する当量の 75～125%であることを特徴とする請求項 1 記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【請求項 3】 加える水酸化カルシウムの量がカルシウムに対する当量の 90～110%であることを特徴とする請求項 1 に記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【請求項 4】 前記廃水は、HF を含む 1 次廃水に炭酸カルシウムを添加して F の除去処理を行った廃水であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【請求項 5】 前記重炭酸カルシウムを 200ppm 以上含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【請求項 6】 加える水酸化カルシウムの量を廃水の pH が 8.5 以上 10.5 以下になるようにすることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する

方法に係る。

【0002】

より詳細には、本発明はフッ素を含有する廃水を炭酸カルシウムと反応させてフッ素を除去した廃水からカルシウムを除去する方法に関する。

【0003】

半導体デバイス製造工場などでは、フッ化水素酸やフッ化アンモニウムなどの薬剤のほか、洗浄用の超純水など多量の用水が使用されている。水の回収再利用は重要な課題である。

【0004】

【従来技術とその問題点】

半導体デバイス製造工程で消費されたフッ素系薬剤は多量の洗浄水と共に廃水となる。

【0005】

この廃水は、一般的には消石灰で処理される。

【0006】

すなわち、フッ素は難溶性のフッ化カルシウムとして廃棄され、水はF濃度15ppm以下として排水されている。

【0007】

資源の有効回収や廃棄物削減などの観点からフッ素の回収が検討されている。フッ素を再利用可能な品質のフッ化カルシウムとして回収するには従来の消石灰中和による方法では、生成するフッ化カルシウムの粒子が微細にすぎて、分離、取扱い、乾燥などの作業が難しく実用できない。

【0008】

資源として再利用可能なフッ化カルシウムを得るにはカルシウム源として炭酸カルシウムを用いる必要がある。炭酸カルシウムはもとの形状や大きさを変えることなく、フッ素と反応してフッ化カルシウムに転換する。すなわち、平均粒径50 $\mu$ mの炭酸カルシウムを用いれば、平均粒径がおよそ50 $\mu$ mのフッ化カルシウムが得られ、脱水分離効率がよい。

【0009】

炭酸カルシウムを用いる上記した中和法でフッ素を除けば、排水中のフッ素はおよそ 5 ppm 程度まで低下し、きれいな処理水が得られる。

【0010】

また、この中和法によれば、カルシウムは  $\text{CaF}_2$  として除去される。また、過剰な炭酸カルシウムはそのまま沈殿してしまうので、処理後の処理水中には  $\text{Ca}$  は存在しないと考えられていた。

【0011】

しかるに、この処理水を詳細に調べたところ、処理水中にはかなり多量のカルシウムが残存することを見いだした。すなわち、工業用水道供給標準水質として定められるアルカリ度 ( $\text{CaCO}_3$ ) で 75 ppm、硬度 ( $\text{CaCO}_3$ ) で 120 ppm を超える程も残存することを見いだした。

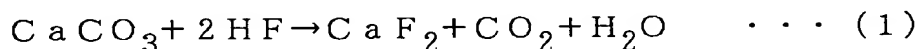
【0012】

そこで、本発明者はその原因を鋭意探求したところ、次なる原因でカルシウムが残存するのであらうと考えた。

【0013】

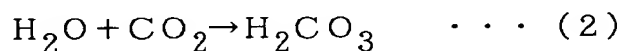
すなわち、炭酸カルシウムとフッ素との反応では次の反応式に示すように炭酸ガスが副生する。

【0014】



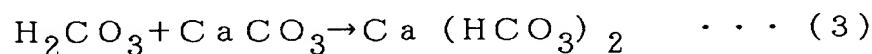
ここで発生した炭酸ガスは水に溶解して炭酸を生成する。

【0015】



この炭酸は、次式の化学反応により炭酸カルシウムを溶かして、重炭酸カルシウムを生成する。

【0016】



重炭酸カルシウムは水に比較的溶けやすくそのため処理後の処理水にカルシウムが残存すると考えられる。

【0017】

フッ素濃度 500~10000 ppm 程度の廃水を炭酸カルシウムで脱フッ素処理した処理水にはおよそ 200~500 ppm 程度のカルシウムが溶存していることを本発明者は確認している。

## 【0018】

このようにカルシウム濃度の高い水は、そのままでは冷却水のような用途にさえもスケーリングなどのトラブルが発生して再利用はできない。

## 【0019】

工業用水道供給標準水質として定められるアルカリ度 ( $\text{CaCO}_3$ ) 75 ppm、硬度 ( $\text{CaCO}_3$ ) 120 ppm 程度までに低減する必要がある。

## 【0020】

一方、アルカリ度や硬度などの低減処理法としては、脱気法、蒸留法、活性炭吸着法などの古典的方法やイオン交換法、透析法等、多種多様な方法が提唱されている。

## 【0021】

しかし、カルシウム濃度が 400~500 ppm にも達するような高濃度の水を多量に処置するのは、装置のライフやランニングコストなどの面から制約がある。

## 【0022】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、カルシウムとして 200~500 ppm に相当する重炭酸カルシウムを、加熱や脱気などの熱や動力を多量に使用方法ではなく、簡単な化学処理で工業用水道供給標準水質レベルまで低減させることが可能な重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法を提供することを目的とする。

## 【0023】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする方法重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカル

シウムを除去する方法である。

【0024】

【作用】

本発明者は、加熱や脱気などの物理的な方法によらず、いわゆる化学的な方法によって溶存している重炭酸カルシウムを低減させる方法を試験検討した。

【0025】

重炭酸カルシウムになって溶存しているカルシウムは難溶性カルシウム塩にして除去すればよい。

【0026】

難溶性塩としては、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、ヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) などが挙げられる。

【0027】

それぞれの常温における溶解度はおよそ表1の通りであり、Ca濃度としてはいずれも10ppm未満である。

【0028】

【表1】

塩の種類	溶解度	Ca濃度 (ppm)
フッ化カルシウム	0.016g/l	8
炭酸カルシウム	0.013g/l	5
アパタイト	$\text{Ca}^{2+}$ 0.000123M/l	5

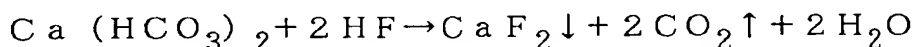
【0029】

水に溶存している重炭酸カルシウムを難溶性カルシウム塩にする方法としては

、それぞれ次のような反応があり、それぞれの方法につき検討を行った。

【0030】

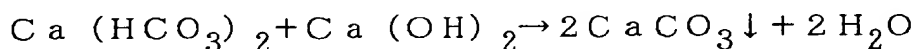
(1) フッ化カルシウムにして除去する方法



この反応では、 $\text{CaF}_2$ を沈殿してCa濃度が低下する。フッ化水素酸を加えすぎると、処理水中のF濃度が上る可能性がある。この場合、適量の水酸化カルシウムを加えて、フッ素を除く必要がある。

【0031】

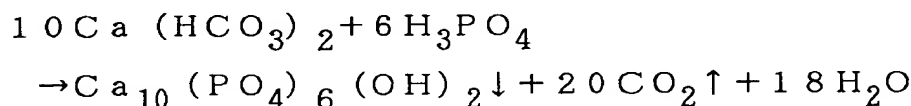
(2) 炭酸カルシウムにして除去する方法



水酸化カルシウムを加えると炭酸カルシウムが沈殿してくる。この反応では共存している $\text{HCO}_3^{2-}$ も炭酸カルシウムとして同時に除去されるので、「水の純化」には極めて合理的である。

【0032】

(3) アパタイトにして除去する方法



リン酸を加えるとヒドロキシアパタイトが沈殿してくることになるが、この反応は液の水素イオン濃度(pH)などに左右されると考えられ、条件の選定が難しく、発明者らの検討ではほとんど沈殿らしきものが得られなかった。

【0033】

以上のことから、重炭酸カルシウムになって溶解しているカルシウムを固定・除去する方法は水酸化カルシウムを加え、溶解度の極めて低い炭酸カルシウムに固定し、除去する方法が最も合理的である。

【0034】

この反応は加熱したり、冷却したりする必要はなく、常温で十分に達成される。

【0035】

反応は攪拌しながら行い、回分式または連続式のいずれの方法でもよい。連続

処理フロー概要図を図 1 に例示する。

【0036】

反応は瞬間的に完結するので、長時間をかける必要はなく 30 分もあれば充分である。連続式の場合は、ショートパスを防止する目的で 30 分程度の滞留時間を持つ処理槽を 2 槽直列に配置すればよい。

【0037】

図 1 に示す場合も処理槽は第 1 処理槽 2 と第 2 処理槽 3 との 2 つを直列に配置している。第 1 処理槽には廃水槽 1 が流量調節器 5 を介して接続されている。廃水槽 1 の廃水は、廃水槽 1 の下方から流出し、第 1 処理槽の上方から第 1 処理槽に流入する。第 1 処理槽 2 には外部から水酸化カルシウムを添加する。第 1 処理槽 2 からオーバーフローした液は第 2 処理槽 3 の上方から第 2 処理槽 3 内に流入する。第 2 処理槽 3 の下流には沈殿槽 4 が接続されており、第 2 処理槽からオーバーフローした液は沈殿槽 4 に流入し、沈殿槽 4 において固液分離が行われる。沈殿槽 4 においてオーバーフローした液体は上澄み液として適宜再利用に供される。沈殿槽 4 において沈殿した固体を含むスラリーは沈殿槽 4 の下部から脱水分離器に送られる。

【0038】

なお、各処理槽 2, 3 には攪拌機 6, 7 が設けられており廃水たる処理液と水酸化カルシウムとを攪拌混合する。

【0039】

反応生成物は常法に従って固液分離を行う。固液分離に先立って沈殿物を沈殿槽やシックナー等を用いて濃縮することが望ましい。またこのとき、極く少量の高分子凝集剤を用いて沈殿を促進すると装置容量が小さくてすむ。

【0040】

固液分離には、遠心分離機や真空フィルター、フィルタープレスなど、一般に用いられる脱水分離装置が用いられる。

【0041】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明の方法を具体的に開示する。

【0042】

(実施例1)

H F 5000 ppmを含有する廃水を炭酸カルシウム充填塔を通したところ、  
pH=7.5、F=4、Ca=240 ppmを含む処理水を得た。この処理水1  
lをとり、水酸化カルシウムの添加割合を変えて、カルシウム低減効果を見たところ、表2のような結果を得た。

【0043】

【表2】

水酸化カルシウム 添加割合	処理水の pH	Ca濃度 (ppm)	得られた固体のXRD
当量の50%	7.9	110	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
当量の75%	8.3	56	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
当量の100%	10.0	18	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
当量の125%	11.1	66	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
当量の150%	11.7	97	CaCO <sub>3</sub> のピークのほか 量のCa(OH) <sub>2</sub> が混在

【0044】

水酸化カルシウムの添加割合はカルシウム濃度と当量の場合がカルシウム低減効果が最もよい。

【0045】

得られた固体は、炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)であった。

【0046】

## (実施例 2)

H F = 5 0 0 0 p p m を含む廃水を層高 1.5 m の炭酸カルシウム充填塔を通して脱フッ素して得た排出水は、p H = 7.5、F = 4 p p m、C a = 2 7 0 p p m であった。この排出水 1 l をとり、純度 95 % の水酸化カルシウム 0.53 (C a と当量) を加え、30 分処理して固液分離して分析したところ、表 3 のような結果を得た。

【0047】

【表 3】

処理水の pH	C a 濃度 (ppm)	得られた固体量 (g)	得られた固体の X R D
9.9	21	1.20	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致

【0048】

## (実施例 3)

H F 5 0 0 0 p p m を含む廃水を層高 1 m の炭酸カルシウム充填塔を通して脱フッ素して、p H = 7.5、F = 4 p p m、C a = 2 4 0 p p m の排出水 10 l を得た。

【0049】

この排出水を図 1 に示すような直列に配置した第一槽の容量が 1 L、第二槽の容量が 2 l の処理槽に 2 L / 時の処理量で通水しながら、第 1 処理槽 2 には純度 95 % の水酸化カルシウム 0.23 g (C a に当量) を 30 分間隔で添加して 5 時間連続処理した。第 2 処理槽 3 から溢流する処理水を時間毎に 3 点とって分析測定したところ、表 4 の結果を得た。

【0050】

【表 4】

時間経過	p H	C a 濃度 (ppm)	得られた固体の X R D

2 時間後	8. 9	2 2	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
3 時間後	1 0. 1	1 8	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致
4 時間後	9. 8	2 3	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致

## 【0051】

連続処理法によっても、Ca は安定して 3 0 p p m 以下に低下し、水質基準値をクリアした。

## 【0052】

## (実施例 4)

HF = 5 0 0 0 p p m を含む廃水を炭酸カルシウム充填槽を通して脱フッ素処理を行った。

## 【0053】

排水水を分析したところ pH = 6. 8、F = 3 p p m、Ca = 4 8 0 p p m であった。

## 【0054】

この排水水 1 L (リットル) に純度 9 5 % の水酸化カルシウム 1. 4 0 g を加え 3 0 分攪拌した後固液分離して固体、液体の分析を行ったところ表 5 に示すような結果が得られた。

## 【0055】

## 【表 5】

p H	F (ppm)	Ca(ppm)	得られた固体の X R D
10.2	2	2 7	CaCO <sub>3</sub> のピークに合致

## 【0056】

## (実施例 5)

pH = 6.8、F = 3 ppm、Ca = 270 ppmの炭酸カルシウム充填塔処理廃水 4 L に水酸化カルシウムを順次所定の pH となるように加えて処理し、各 pH ごとに分析したところ表 6 に示すような結果が得られた。

【0057】

【表 6】

pH	8	8.5	9.5	10	10.5	11
Ca(ppm)	100	36	26	20	25	65

【0058】

表 6 に示すように、pH が 8.5 ~ 10.5 の範囲において、特に Ca の除去率が顕著に向上していることがわかる。

【0059】

(実施例 6)

pH = 6.8、F = 3 ppm、Ca = 270 ppmの炭酸カルシウム充填塔処理廃水 4 L に pH が 10 になるように純度 95 % の水酸化カルシウム 5.4 g を加え時間経過ごとに試料を採取して分析したところ表 7 に示すような結果が得られた。

【0060】

【表 7】

反応時間	5	15	30	60	120
(分)					
Ca(ppm)	33	28	27	23	23

【0061】

表 7 に示すように、反応は短時間で完了し、15 分 ~ 30 分の処理で十分な処

理が行われる。30分を超えても効果は飽和するため15分～30分が好ましいことがわかる。

【0062】

【発明の効果】

本発明によれば、例えば半導体デバイス製造工場などで排出されるフッ素を含む廃水を炭酸カルシウムで処理して、フッ化カルシウムを有効回収する際に、カルシウム濃度が200～500ppm程度の重炭酸カルシウムを溶解している廃水に、炭酸カルシウムを加えて、常温で攪拌反応させるだけの簡単な化学的処理で、工業用水道供給標準水質をクリアするレベルまで低減させることができ、水資源の再利用に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の連続処理フローの概要図である。

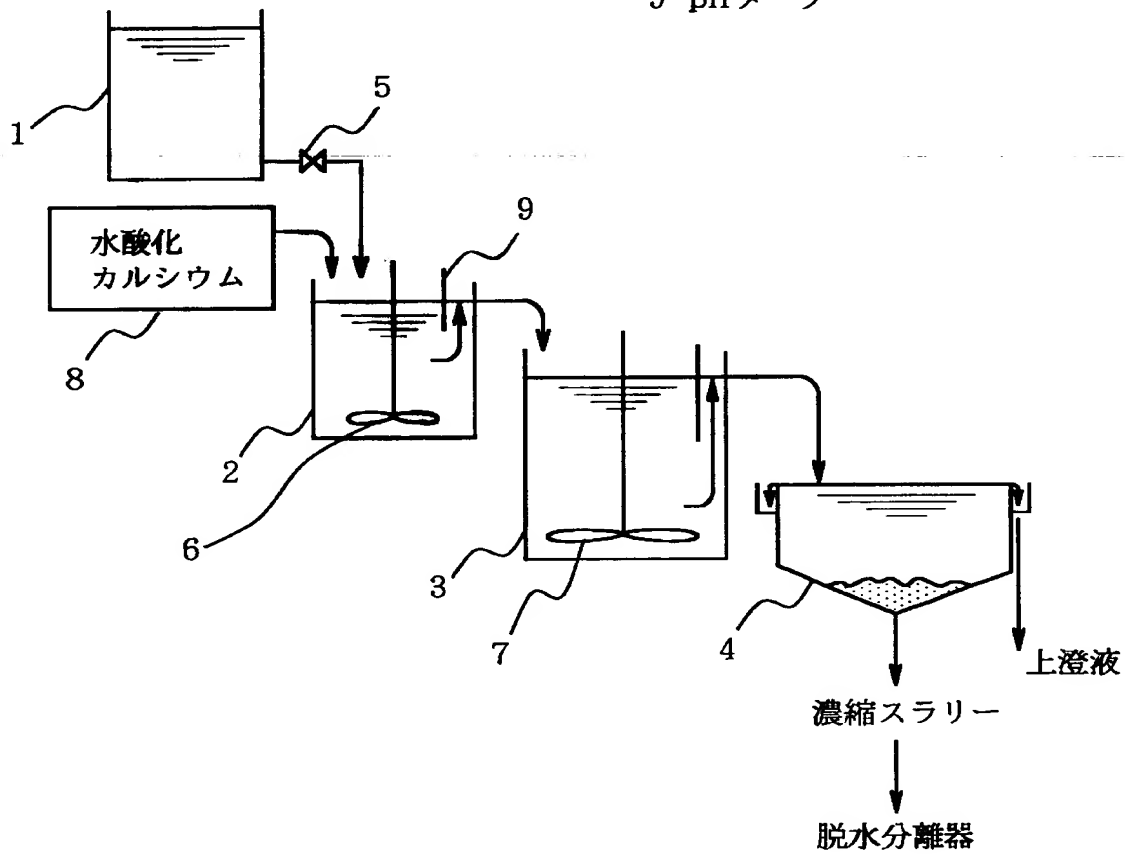
【符号の説明】

- 1 廃水槽、
- 2 第1処理槽、
- 3 第2処理槽、
- 4 沈殿槽、
- 5 流量調節器、
- 6, 7 攪拌器、
- 8 水酸化カルシウム添加装置、
- 9 pHメータ。

【書類名】 図面

【図 1】

- 1 廃水槽
- 2 第一処理槽
- 3 第二処理槽
- 4 沈殿槽
- 5 流量調節器
- 6,7 攪拌機
- 8 水酸化カルシウム添加装置
- 9 pHメーター



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルシウムとして 2 0 0 ~ 5 0 0 p p m に相当する重炭酸カルシウムを、加熱や脱気などの熱や動力を多量に使用する方法ではなく、簡単な化学処理で工業用水道供給標準水質レベルまで低減させることが可能な重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去する方法を提供すること。

【解決手段】 重炭酸カルシウムのかたちでカルシウムを高濃度に含有する廃水に、水酸化カルシウムを加えて反応させ、カルシウムを炭酸カルシウムに固定して除去することを特徴とする方法重炭酸カルシウムを高濃度に含有する水からカルシウムを除去することを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000162847]

1. 変更年月日 1997年 9月16日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪市西区西本町2丁目3番6号(山岡ビル)  
氏 名 ステラケミファ株式会社
2. 変更年月日 1999年 9月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号-NMプラザ御堂筋  
氏 名 ステラケミファ株式会社